

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04200640 A**

(43) Date of publication of application: **21.07.92**

(51) Int. Cl.

**B01J 23/94**  
**B01J 38/14**  
**// B01J 23/72**  
**B01J 23/74**  
**B01J 23/80**  
**B01J 23/84**  
**B01J 23/86**  
**C01B 3/22**  
**C01B 3/26**  
**C01B 3/32**  
**C01B 3/40**

(21) Application number: **02134186**

(22) Date of filing: **25.05.90**

(71) Applicant: **AGENCY OF IND  
SCIENCE & TECHNOL**

(72) Inventor: **KURASHIGE MICHIIKO  
TAKIGUCHI MAKOTO  
MATSUO NORIKO**

**(54) REPRODUCTION OF METHANOL REFORMING  
CATALYST**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To drastically recover catalytic activity and to reproduce a catalyst by oxydation under a specified condition when activity of methanol reforming catalyst is lowered.

**CONSTITUTION:** In using the catalyst consisting of Cu as main component and containing other metal such as Zn, Ni, etc., for reforming methanol to change into hydrogen

containing gas in the presence of water, if the activity of the catalyst after use is lowered, the catalyst is exposed to atmosphere of  $\leq 5\text{mol}\%$  molecular state oxygen at 120-650°C. According to such method, valence of the active component mainly consisted of Cu is recovered and the catalyst is reproduced. Therefore, activity and selectivity of the catalyst are kept for long period and enables to prolong the catalytic life drastically.

**COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-200640

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月21日

B 01 J	23/94		M	8017-4G
	38/14			2104-4G
// B 01 J	23/72		M	8017-4G
	23/74	3 2 1	M	8017-4G
	23/80		M	8017-4G
	23/84	3 1 1	M	8017-4G
	23/86		M	8017-4G
C 01 B	3/22		A	9041-4G
	3/26			9041-4G
	3/32			9041-4G
	3/40			9041-4G

審査請求 有 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 メタノール改質用触媒の再生法

⑯ 特 願 平2-134186

⑰ 出 願 平2(1990)5月25日

⑱ 発 明 者	倉 重	充 彦	茨城県つくば市大字下広岡670番地の8
⑱ 発 明 者	滝 口	真	茨城県稲敷郡阿見町阿見字阿見原4671番8
⑱ 発 明 者	松 尾	典 子	茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番8号304
⑰ 出 願 人	工 業 技 術 院 長		東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

メタノール改質用触媒の再生法

## 2. 特許請求の範囲

1. メタノールを必要に応じて水の存在下に改質して水素含有ガスを製造する反応に使用して活性の低下した、銅を基本成分として、亜鉛、ニッケル、クロム及びアルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含有して成るメタノール改質用触媒を、温度120-650℃、分子状酸素濃度5モル%以下の雰囲気に付することを特徴とする、メタノール改質用触媒の再生法。

## 3. 発明の詳細な説明

(発明の背景)

### 産業上の利用分野

本発明は、メタノール改質用触媒の再生に関するものである。更に詳しくは、本発明は、メタノールを必要に応じて水の存在下に改質して水素含有ガスを製造する際に用いる触媒を、簡便に再生する方法に関するものである。

ールを必要に応じて水の存在下に改質して水素含有ガスを製造する際に用いる触媒を、簡便に再生する方法に関するものである。

### 従来の技術

メタノールは触媒の存在下で比較的容易に水素を主成分とするガスに、又水の共存により更に水素含有量の高いガスに改質される(後者の改質を特に水蒸気改質ということがあるが、本明細書では水蒸気改質であるということを特に指摘する必要がある場合を除けば、水の存在下、不存在下の改質をとともに含めて「改質」というものとする)。

従来メタノールを改質する触媒としては、アルミナなどの担体に白金、パラジウムなどの白金族金属を担持させた触媒、銅、ニッケル、クロム、亜鉛などの周期律表第ⅠB族、第ⅡB族、第ⅣA族、第Ⅶ族の卑金属を担持させた触媒やそれらの酸化物からなる触媒など数多くの提案がなされている。

これらのうち、銅を基本成分として含有してなる触媒としては、例えば従来下記のような触媒が

提案されている。

- ① 酸化銅、酸化クロムを主成分とする触媒で、さらにマンガン、バリウムなどの酸化物を含有する触媒（特公昭 54-11274 号公報参照）
- ② 酸化銅、酸化亜鉛を主成分とする触媒で、さらに酸化クロムを含有する触媒（特開昭 57-174138 号公報参照）、さらに酸化アルミニウム、酸化マンガン、酸化ホウ素などを含有する触媒（特開昭 59-131501 号公報参照）
- ③ 酸化銅、酸化ニッケル、酸化アルミニウムを主成分とする触媒で、さらにリチウム、ナトリウム、カリウムなどを含有する触媒（特開平 1-224046 号公報参照）
- ④ 銅／酸化アルミニウムなど、銅を含む 2 成分系共沈触媒（H. Kobayashi, N. Takezawa, C. Minocchi, Chem. Lett., 1347 (1976) 参照）。

#### 発明が解決しようとする課題

しかしこれらの銅含有触媒は、本発明者らの知る限りでは、長期間の連続運転を実施した場合、連続的にその活性及び選択性が低下するという問

650℃で、分子状酸素濃度 5 モル % 以下の雰囲気

#### 効果

本発明によれば、改質反応に用いられ活性の低下したメタノール改質用触媒を再生活性化し、その活性及び選択性を長期間保持でき、触媒寿命の飛躍的延長を図ることが可能となる。またその活性再生の程度も高く、使用初期とほぼ同程度の活性を有した触媒に再生することが可能となる。

一般に、銅含有触媒の活性を低下させる主な原因としては、銅のシンタリング、カーボンの蓄積、可燃性物質の蓄積などが考えられている（特開昭 61-127601 号公報、特開昭 62-70201 号公報参照）。

しかしながら、本発明による再生方法を実施した場合、再生前後の触媒において、シンタリングした銅は再分散しないこと、又炭素付着量も変らないことは、後記する実施例 1、第 4 表中の比表面積測定値及び含有炭素分析値から確認できる。

本発明者らは、低レベルの原子価を有する銅を

題を有している。

本発明の目的は、活性の低下した触媒を再生し、再活性化して飛躍的に触媒寿命の延長を計る方法を提供しようとするものである。

#### 〔発明の概要〕

本発明は上記の問題点を解決すべく成されたものである。本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、メタノール又はメタノールと水との混合物の改質反応を行なって活性が低下した銅含有触媒を、特定の条件下で酸化することによって、飛躍的に触媒の活性が回復することを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 要 旨

すなわち本発明によるメタノール改質用触媒の再生法は、メタノールを必要に応じて水の存在下に改質して水素含有ガスを製造する反応に使用して活性の低下した、銅を基本成分として、亜鉛、ニッケル、クロム及びアルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上の金属を含有して成るメタノール改質用触媒を、温度 120-

主体とする成分が、いわゆる銅含有触媒の高活性種であり、活性の低下は、長期の使用によりこの活性種の原子価が更に低下し、原子価ゼロの状態に近づくことに基づくものと推察している。

従って、本発明による再生方法は、銅を主体とする活性成分の原子価を回復させると予想される。

また、本改質反応のような還元雰囲気中で用いられる触媒では、その強度が低下して粉化し、反応管の閉塞が問題となる場合もあるが、本発明による再生処理の前後における触媒の圧壊強度に変化は見られない。

このように、本発明による活性回復の操作は酸化による可能性が大きい、酸化のための雰囲気は低酸素濃度でなければならないということはいがけなかったことというべきであると思料される。

#### 〔発明の具体的説明〕

##### <メタノール改質用触媒>

本発明による再生法の対象となる触媒とは、銅を基本成分として、亜鉛、ニッケル、クロム及び

アルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属を含有して成るメタノール改質用触媒である。また銅及び亜鉛、ニッケル、クロム及びアルミニウムから選ばれる金属に加えて、これら以外の金属を更に含有して成るメタノール改質用触媒も、本発明による再生法の対象となる。具体例としては、前述した①乃至④の触媒が挙げられる。これらの金属成分は適当な担体に担持されていてもよい。

これらの金属成分、就中触媒主成分である銅は、酸化物の形態をとることがある。他の金属たとえばアルミニウムも酸化物となっていることがふつうであるが、アルミニウムの酸化物、特にアルミナ、は担体として作用している可能性も考えられる。触媒中である成分が触媒活性種として作用しているか担体として作用しているか否かを区別する実益はないから、本発明でも少なくとも上記の金属成分に関しては両者を区別しないこととする。

このような触媒は、それ自体公知ないし合目的な方法で製造することができる。その一つは共

沈法であって、たとえばアルカリによって水酸化物を生成すべき金属の水溶性塩を、必要に応じて担体を与える同種化合物と共にあるいは担体粒子の共存下に、沈殿させ、その後加熱して生成水酸化物を分解させることからなる方法である。他の適当な方法の一つは、煅焼法であって、たとえば加熱によって酸化物を与えるこれらの金属の水溶性の化合物を担体粒子に含浸させてから、該化合物を分解させることからなる方法である。いずれの方法によるにしても、酸化物からなる触媒は軽度に戻元して使用することが好ましい場合が多い。

これらの銅含有触媒は、常法に従って、メタノール又はメタノールと水とを原料として水素を含有する改質ガスを製造するのに用いられる。一般的にこれらの触媒は運転時間の経過とともにその活性が低下してゆく。本発明による再生法は、改質運転を続けた結果活性の低下した前記銅含有触媒に適用される。活性低下の程度は特に限定されず、活性低下がわずかな段階の触媒から、活性を大きく失った段階の触媒まで、本発明の再生方法

を適用することが可能である。

#### <再生方法>

本発明による再生法は、活性が低下した前記銅含有触媒を、温度120～650℃、好ましくは150～620℃、ならびに分子状酸素濃度5モル%以下の雰囲気に付することによって行なわれる。前記雰囲気ガスは、分子状酸素濃度が5モル%以下であれば、そして分子状酸素が有意量存在するのであればその組成は限定されないが、5モル%以下の酸素を含有した不活性なガス、例えば希ガス、窒素ガス、スチーム、が好ましく用いられる。

再生は、触媒が反応器内にある状態で行うことも、また反応器から触媒を取り出した状態で行うことも、いずれも可能である。

ガスの流速は、前記した雰囲気を維持できる限り限定されないが、触媒の酸化熱の除去を効果的に行うという観点から、速い方が一般的には好ましい。

また、触媒温度が急上昇しないように酸素濃度

を低濃度から高濃度に段階的に変化させて導入することも可能である。

触媒を前記した雰囲気に付する時間は、温度、酸素濃度、触媒量、活性低下の程度等により適宜設定されるが、一般的には10分～30時間程度で終了する。また触媒の酸化の程度は、完全な酸化から、必要とされる活性状態が得られる程度の酸化まで、再生処理に付する時間を調節して適宜選択できる。

本発明による再生法を適用する前に、触媒を、低温、例えば常温、で予備的に酸化することも可能である。

#### 〔実施例〕

##### 触媒の製造

硝酸亜鉛、硝酸ニッケル、硝酸アルミニウム、硝酸クロム及び硝酸マンガンを選ばれる硝酸塩と硝酸銅とを含む混合水溶液と、炭酸ナトリウム水溶液とを30℃で反応させた。生成した沈殿のスラリーを充分洗浄した後、乾燥させ、350℃で焼成した。そしてこの焼成物を、10%水素／

窒素混合ガスを用いて300℃で5時間還元した後、炭酸ガスを用いて安定化を行い、第1表に示した組成の触媒No. 1～9を得た。

また、硝酸銅及び硝酸ニッケルを含む混合水溶液と、炭酸ナトリウム水溶液とを30℃で反応させた。生成した沈殿を充分洗浄した後、この沈殿のスラリーとアルミナゲル（含水率23%）とを混練した。これに更に炭酸ナトリウムを加え、混練しながら乾燥し、その後500℃で3時間焼成を行なった。焼成物について上記した方法で還元、安定化を行ない、第1表に示した組成の触媒No. 10を得た。

#### 実施例 1

前記触媒No. 3を用いて、第2表に示した反応条件下で改質反応を行った。15時間後及び1000時間後にメタノール転化率を測定して、触媒の活性評価を行なった。

その後触媒を大気圧下で、第3表に示した再生処理条件に付して、再生処理を行った。続いて10%水素/窒素混合ガスを用いて、300℃で

を実施例1と同様に行った。

それらの結果は第6表に示される通りである。

#### 比較例

触媒No. 3を用いて、再生処理条件を第7表に示される条件とした以外は実施例1と同様の条件下で改質反応、再生処理、還元処理を行い、再生前後の触媒活性の評価を行った。

それらの結果は第7表に示される通りである。

第 1 表

触 媒 No	触 媒 組 成 (原子比)	
1	Cu:Al	10:3
2	Cu:Zn	10:10
3	Cu:Zn:Al	10:10:3
4	Cu:Zn:Al:Mn	10:10:3:3
5	Cu:Zn:Cr	10:10:5
6	Cu:Cr	10:10
7	Cu:Cr:Mn	10:10:1
8	Cu:Si	10:3
9	Cu:Ni:Si	10:3:5
10	Cu:Ni:Al:Na	10:3:5:0.3

5時間還元した後、再び第2表に示した反応条件下で改質反応を行った。15時間後にメタノール転化率を測定し、触媒の活性評価を行なった。以上の結果は、第3表に示される通りである。

また再生前後における生成ガス組成（ $H_2O$ を除く）、触媒の比表面積、含有炭素分析値の測定を行った。その結果は、第4表に示される通りである。

#### 実施例 2

触媒No. 1、2及び4～10を用い、再生処理条件を窒素ガス中の酸素濃度1モル%、反応器温度300℃とした以外は実施例1と同様の条件下で、改質反応、再生処理、還元処理を行い、再生前後の触媒活性評価を実施例1と同様に行った。

それらの結果は第5表に示される通りである。

#### 実施例 3

触媒No. 3及び10を用いて、 $H_2O$ /メタノールのモル比を0、即ちメタノールのみ、とした以外は実施例1と同様の条件下で改質反応、再生処理、還元処理を行い、再生前後の触媒活性評価

第 2 表

触媒量	L. H. S. V (メタノール・ベース)	反 応 器 温 度	圧 力	反応器供給原料
10cc	2hr-l	300℃	大気圧	$H_2O$ /メタノール = 1.5モル比

第 3 表

再生処理条件		メタノール転化率 (%)					
窒素ガス中の酸素濃度 (モル%)	反応器温度 (℃)	再 生 前		再 生 後			
		15時間後	1000時間後	15時間後			
1	150	98	89	96			
5				96			
3				98			
1	300			98			
3				98			
0.5				97			
0.5	500						95
1	600						95

第 4 表

	再 生 前						再 生 後		
	15時間後			1000時間後			15時間後		
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
生成ガス組成(%)	74	2	24	74	2	24	74	2	24
炭素含有量(vt%)	—			0.32			0.36		
比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	71			48			47		

第 5 表

触 媒No	メタノール転化率 (%)		
	再 生 前		再 生 後
	15時間後	1000時間後	15時間後
1	90	65	90
2	96	80	94
3	( 前 出 )		
4	94	77	92
5	92	75	92
6	85	58	83
7	81	53	80
8	85	64	85
9	87	63	87
10	94	78	94

第 6 表

触 媒No	メタノール転化率 (%)		
	再 生 前		再 生 後
	15時間後	1000時間後	15時間後
3	88	59	87
10	87	65	84

第 7 表

再生処理条件		メタノール転化率 (%)		
窒素ガス中の 酸素濃度 (モル%)	反応器 温度 (℃)	再 生 前		再 生 後
		15時間後	1000時間後	15時間後
7	300	98	89	90
20				85
1	100			90
	750			84
0 (窒素ガ ス使用)	300			87

出 願 人 工業技術院長 杉 浦 賢